

МОДИФИКАЦИЯ ТЕРМОПЛАСТОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ СТАБИЛИЗАТОРОМ

Машуков Н.И.*

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*mnurali@mail.ru

Аннотация. Основными критериями, определяющими сферу и технический уровень применения полимерных композиционных материалов (ПКМ), являются механические и термические свойства. Одновременное усиление матрицы полимера и повышение термических свойств – одна из основных технологических задач полимерного материаловедения. В связи с этим разработка эффективных модификаторов-стабилизаторов термопластов становится приоритетным направлением в химии полимерного материаловедения.

Ключевые слова: термопласт, полимерный композиционный материал, модификатор-стабилизатор, физико-химические свойства

MODIFICATION OF THERMOPLASTS WITH A POLYFUNCTIONAL STABILIZER

Mashukov N.I.

Kabardino-Balkarian State University

Abstract. The main criterion that defines the sphere and technical level of use of polymer composite materials are mechanical and thermal properties. The simultaneous strengthening of the polymer matrix and the increase in thermal properties is one of the main technological tasks of polymeric material science. In this regard, the development of effective modifiers-stabilizers of thermoplasts is a priority in the chemistry of polymeric material science.

Keywords: thermoplast, polymer compositional material, modifier-stabilizer, physico-chemical properties

Введение

Производство и потребление термопластов имеет устойчивую тенденцию роста во всех отраслях экономики. Только стабилизированные термопласты с хорошими механическими свойствами могут длительно эксплуатироваться [1, 2]. В большинстве случаев стабилизация полимеров проводится для ингибирования термоокислительной деструкции. В настоящее время практикуется два подхода для ингибирования термоокислительной деструкции полимеров: цепная и нецепная антиокислительная стабилизация [1, 3, 4]. Цепная антиокислительная стабилизация (цепное ингибирование) в комплексе предусматривает 3 группы стабилизаторов.

Ингибиторы I группы (доноры водорода) ингибируют рост активных центров цепного процесса по схеме:



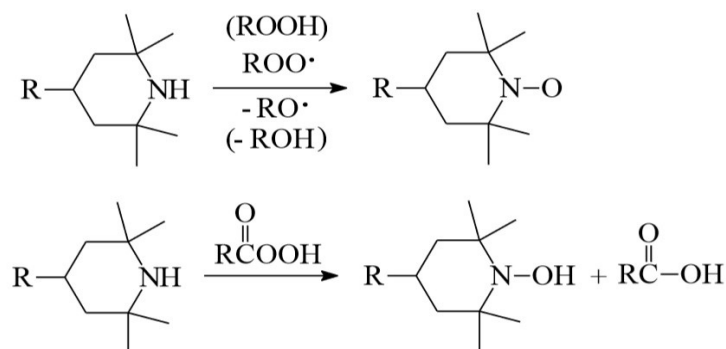
где R^* – активный центр деструкции; InH – антиоксидант (цепной ингибитор).

В качестве цепных антиоксидантов широко применяются многоядерные фенолы, амины и др. соединения.

Ингибиторы II группы (акцепторы алкильных радикалов):

Акцепторы алкильных радикалов ингибируют автоокисление путем захвата алкильных радикалов $R\cdot$. В качестве эффективных акцепторов алкильных радикалов применяются нитрокислые радикалы.

Пространственно-затрудненные амины (HAS, Hindered Amine Stabilizers) на основе производных тетраметилпиперидина легко превращаются в нитроксилы окислением исходного амина пероксидными радикалами и перкислотами



Ингибиторы III группы (разрушители гидропероксидов)

Гидропероксиды являются основным источником свободных радикалов, участвующих в цепном процессе. Они неустойчивы и распадаются с образованием свободных радикалов, что переводит систему в автокаталитический режим вырожденного разветвления цепей окисления за счет образования алкокси- и гидроксильных радикалов. Гидропероксиды при взаимодействии с ингибитором III группы восстанавливаются до спиртов ROH, при этом разрушитель перекиси окисляется в стехиометрической реакции.

В качестве ингибиторов III группы широко применяются органические соединения трехвалентного фосфора, такие как фосфиты, органические соединения серы, например сульфиды, диалкилдитиокарбаматы или дитиофосфаты металлов и др.

Второй подход к ингибированию термоокислительной деструкции полимеров предполагает превентивную дезактивацию веществ, участвующих в любых реакциях в полимере, приводящих к его деструкции (цепное ингибирование) по схеме [4, 5]



где А – химический агент, инициатор и участник деструктивных процессов; Z – акцептор А (цепной ингибитор-акцептор кислорода).

Важным элементом цепного ингибирования является многостороннее активное положительное воздействие на структуру и комплекс физико-химических свойств полимера [6, 7].

В настоящей работе сделана попытка интеграции вышеприведенных типов ингибирования термоокислительной деструкции термопластов в молекулярной химической структуре одного вещества. Вещество было подобрано таким образом, чтобы его молекула содержала фрагменты, потенциально способные моделировать все вышеприведенные типы ингибирования термоокислительной деструкции термопластов [8]. В качестве модельного вещества была протестирована дифенилдитиофосфиновая кислота $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$ (ДФДТФК), которая показала стабилизирующий эффект термопластов, сравнимый с соответствующим эффектом фенольных антиоксидантов типа «Ирганокс». В последующем на основе ДФДТФК был синтезирован дифенилдитиофосфинат железа $[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_2\text{Fe}$ (ДФДТФЖ) как перспективный полифункциональный стабилизатор. Структура (ДФДТФЖ) подтверждена элементным анализом [8].

Экспериментальная часть

Для тестирования эффективности ДФДТФЖ (Z^*) в качестве полифункционального стабилизатора-модификатора была приготовлена экструзией серия полимерных композиционных материалов ПКМ состава: ПЭВП+ Z^* , содержащая 0,025; 0,05; 0,10; 0,25; 0,50 % масс. Z^* .

Проведено исследование термических, реологических и механических свойств образцов ПЭВП+ Z^* .

Эффективность полифункционального стабилизатора (ДФДТФЖ) как ингибитора термоокислительной деструкции ПКМ ПЭВП+ Z^* демонстрируют данные табл. 1.

Таблица 1

Термические свойства образцов ПКМ ПЭВП+Z*

№ п/п	Состав ПКМ	Температура потери веса T, °C			E _{тод} , кДж/моль	S _т , мин
		T _{2%}	T _{5%}	T _{10%}		
1	ПЭВП промышл.	312	336	372	52,4	34,8
2	ПЭВП + 0,025 % Z*	308	328	380	52,1	35,0
3	ПЭВП + 0,05 % Z*	314	346	382	54,9	35,6
4	ПЭВП + 0,10 % Z*	338	360	394	68,5	44,8
5	ПЭВП + 0,25 % Z*	320	342	374	61,3	36,0
6	ПЭВП + 0,50 % Z	318	334	376	62,7	35,4

Примечания: скорость подъема температуры 5 °C/мин; E_{тод} – энергия активации термоокислительной деструкции, рассчитана по методу Коутса–Редферна; S_т – период термостабильности расплава – интервал между температурой плавления и началом деструкции из ДТА.

В частности, наблюдается экстремальное изменение термостойкости, оцениваемой значениями T_{2%}; T_{5%}; T_{10%}, энергии активации термоокислительной деструкции E_{тод} и термостабильности S_т у ПКМ ПЭВП+Z*. Практически изученные ПКМ ПЭВП+Z* (образцы № 2–6 из табл. 1) по термическим свойствам превосходят промышленный (образец № 1 из табл. 1). ПКМ состава ПЭВП + 0,10 % Z* (образец № 4 из табл. 1) значительно (на 20–30 %) превосходит промышленный ПЭВП (образец № 1 из табл. 1). Последнее обстоятельство указывает на повышенную эффективность ДФДТФЖ (Z*) как ингибитора термоокислительной деструкции, по сравнению с промышленными антиоксидантами типа «Ирганокс».

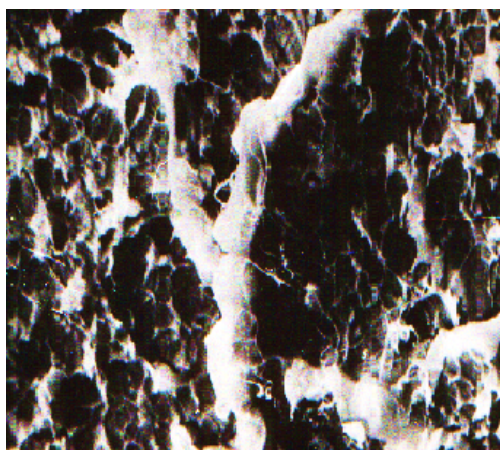
Были исследованы реологические свойства, оцениваемые значениями показателя текучести расплава ПТР и механических свойств, оцениваемые значениями ударной вязкости A_p по методу Шарпи, измеренная на стандартных образцах с надрезом.

Как следует из табл. 2, для состава ПЭВП + 0,10 % Z* (образец №4 из табл. 2) наблюдается значительное понижение ПТР, что указывает на повышение плотности флуктуационной сетки межмолекулярных зацеплений и упрочнение матрицы ПЭВП [7]. Результаты исследования важной интегральной механической характеристики как ударная вязкость A_p, контролирующей практически комплекс механических свойств, определяемый соотношением «состав-структура-свойства» конденсированных материалов, подтверждают также повышение плотности флуктуационной сетки межмолекулярных зацеплений и усиление матрицы ПЭВП [9]. Сканирующие электронные микрофотографии поверхностей разрушения стандартных образцов ПКМ демонстрируют переход к более упорядоченной организации структуры для ПКМ ПЭВП + 0,10 % Z* (рис. 1) по сравнению с промышленным образцом, что также указывает на улучшение термических и механических свойств в ПКМ [7].

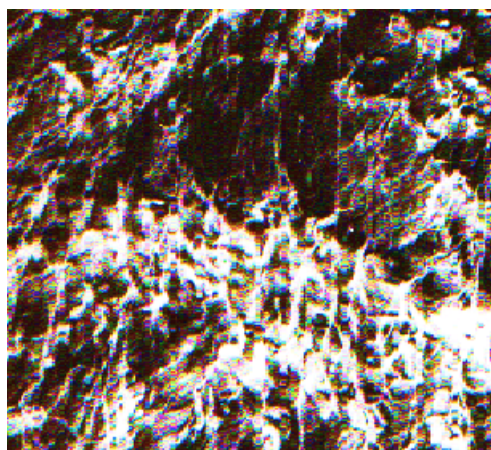
Таблица 2

Реологические и механические свойства образцов ПКМ ПЭВП+Z*

№ п/п	Композиция	ПТР, г/(10 мин)	A _p , кДж/м ²
1	ПЭВП промышл. образец	0,76	19,4
2	ПЭВП + 0,025 % Z*	0,72	19,6
3	ПЭВП + 0,05 % Z*	0,81	18,8
4	ПЭВП + 0,10 % Z*	0,58	23,5
5	ПЭВП + 0,25 % Z*	0,79	20,1
6	ПЭВП + 0,50 % Z*	0,72	19,6



а



б

Рис. 1. Сканирующие электронные микрофотографии поверхности разрушения исследованных образцов ПКМ: а – ПЭВП промышленный образец; б – ПЭВП + 0,10 % Z*

Выводы

Комплекс исследований, выполненный в рамках данной работы, показал, что вещества, имеющие в своей химической структуре элементы, моделирующие основные типы цепной и нецепной стабилизации, способны практически «перекрыть» все пути термоокислительной деструкции термопласта. Кроме того, они проявляют свойства модификатора механических свойств.

Библиография

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. 368 с.
2. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы. Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2013. 118 с.
3. Гладышев Г.П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. М.: Наука, 1988. 287 с.
4. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия. 1986. 252 с.
5. Гладышев Г.П., Васнецова О.А., Машуков Н.И. О механизмах деструкции и стабилизации полимеров // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1990. № 5. С. 575–579.
6. Машуков Н.И., Сердюк В.Д., Гладышев Г.П. Стабилизация и модификация полиэтилена акцепторами кислорода. Научное издание. М.: ИХФ АН СССР. 1990. 64 с.
7. Mashukov N.I., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch. Interaction of Iron(III) Oxide Particles with a High-Density Polyethylene Matrix // Polymer Science. Series D. 2023. V. 16, N 2. P. 365–369.
8. Азаматова А.К., Машуков Н.И. Стабилизация и модификация ПЭВП полифункциональными стабилизаторами // Материалы V Всероссийской студенческой конференции. Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Екатеринбург, 1995. С. 174.
9. Mashukov N.I., Kharaev A.M., Kyarov A.A., Bazheva R.Ch. Mechanisms of Formation of Macrodynamic Thermal Properties of Crystallizing Polymer Nanocomposites // Polymer Science. Series D. 2019. V. 12, N 3. P. 305–310.